

ABSTRACT OF CITATION

7

(18) IABANESE PATENT OFFICE



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

JAPAN
(11) Publication number: 10232215 A

(43) Date of publication of application: 02.09.98

G01N 27/327

(21) Application number: 09052388

卷之三

(54) THIN FILM ELECTRODE

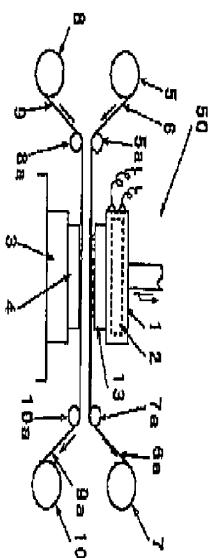
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable manufacturing with stable quality in a simple, reliable, and speedy way by hot-stamping by a letterpress metal mold from transfer foil formed of a thin film conductive substance evaporated onto a base material.

evaporated onto a base material.

COPYRIGHT: (C) 1998, JF

(71) Applicant: GUNZE LTD
(72) Inventor: DEGUCHI TETSUSHI
KIYOHARA AKIO



vertically lowered and the metal mold back surface of the transfer foil 6 with a pressure of 1.3 atmospheres, the pressure to complete the transfer of an electrode onto

1

(43) 公開日 平成10年(1998)9月2日

(51) Int.Cl.^e

G 0 1 N 27/327

識別記号

F I
G O 1 N 27/30

3 5 1

(21) 出願番号 特願平9-52388

(22) 出願日 平成9年(1997)2月19日

(71) 出願人 000001339
グンゼ株式会社
京都府綾部市音野町膳所1番地(72) 発明者 出口哲志
滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株
式会社滋賀研究所内
清原章夫
滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株
式会社滋賀研究所内

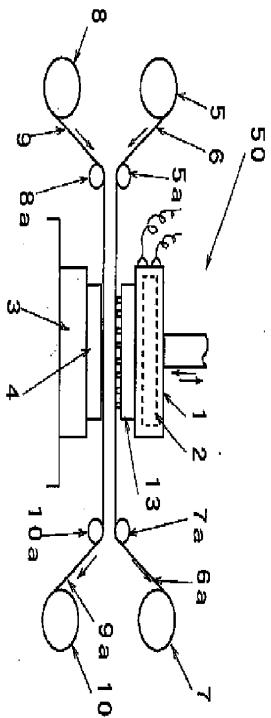
(54) [発明の名称] 薄膜電極及びその形成方法

(修正有)

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電気検知式バイオセンサー等における電極に関するもので、絶縁性基体に十分な密着性をもつて、簡単に、確実にかつ迅速に形成され、しかも目的とする特定成分のみが、正確に測定できる高品質、高性能の電極を提供すること。

【解決手段】 薄膜電極は、基材上に設けた薄膜導電性転写箔を接着層を介して絶縁性基体面に転写形成したもので、その形成方法は、導電性物質が蒸着されてなる転写箔の接着層面を合成樹脂(PBT)フィルム等の絶縁基体面上に転写させ、電極形状が製版されてなる凸版金型でホットスタンピングし、基体面上に転写固定形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基材上に薄膜形成手段により形成された薄膜導電性物質からなる転写箔の表面上に接着剤層を設け、絶縁性基体面上に転写形成したことと特徴とする薄膜電極。

【請求項2】薄膜電極形成手段において、離型剤層を設け、ティングした基材上に薄膜形成手段により形成された薄膜導電性物質からなる転写箔の表面上に設けた接着剤層を、絶縁性基体面と対面させ、所定の電極形状が製版された加熱可能な凸版金型にてホットスタンピングするこにより、絶縁性基体面上に薄膜導電性物質からなる電極を転写形成することと特徴とする薄膜導電性物質形成方法。

【請求項3】薄膜導電性物質が金、白金、銀またはパラジウムのいずれかである請求項1に記載の薄膜電極。

【請求項4】転写箔の膜厚が200～2000オングストロームの薄膜導電性物質である請求項1及び請求項3に記載の薄膜電極。

【請求項5】凸版金型が金属凸版である請求項2に記載の薄膜導電性物質形成方法。

【請求項6】電極が検知部ヒーリード部の組み合わせからなり、特定物質に特異的に反応する酵素定着層で電極の外周全体を包み込んだ状態に形成され、バイオセンサとして用いられる請求項1、請求項3及び請求項4に記載の薄膜電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】【発明の属する技術分野】本発明は改良された薄膜電極、及びその電極形成方法に関する。

【0002】【従来の技術】最近では、血液等の生体から特定成分を検出する手段に、バイオセンサ(電気化学酵素センサ)による方法がある。バイオセンサには、これを構成する生体材料に基づいて、酵素センサ、微生物センサ、免疫センサ、組織センサ等があり、これらによる特定成分の検出は電流検知方式がとられている。例えば、酵素センサは、生体触媒下で特定成分に選択的に作用する酵素を感応素子として利用し、その際に生ずる物理化学的変化を電極を介して電流に変換し、これを電圧値として検出することができる。

【0003】バイオセンサの性能は、きわめて微量の物質測定することができる。

【0004】電極の変化にも迅速に応答し、素早く検知することが必要であるが、それはセンサを構成する個々の要素が最高の性能レベルで構成されて初めて達成されるものである。該要素の1つに電極がある。この電極の性能は、その電極を構成する材料(導電性物質)自身の導電特性、電極の形成手段、形成された電極の状態(表面性状とか、基体との接着力等)等に左右される。勿論、電極を形成せしめる際に、当初の設計仕様に対して、忠実に形成されるかどうか、生産性の点ではどうか等も十分検討

されている必要がある。かかる意味において、種々検討されているが、それは次のようないくつかの問題がある。一つは、薄膜導電性物質が前記基材表面に接着され、それが脱離する。つまり予めエッチング等によって薄膜導電性物質が前記基材表面に接着された後、それを剥離する。つままり予めエッチング等によって、電極形状のパターン(画像)を形成して得たマスク用板を、絶縁基材上に密着して、該版を通して導電性物質を蒸着手段等によって基材面に付着形成する方法(以下方法Aと呼ぶ。)である。

【0005】第2の例として、導電性物質が前記基材表面上に蒸着手段又はラミネート等によって設けられてなる導電性基板を用いて電極形状のパターンをフォトリソグラフィ方法によつて該基材上に形成せしめる方法(以下方法Bと呼ぶ。)である。

【0006】第3の例として、前記方法AとBとの技術概念を取り入れたもう一つの方法として、前記基材上にフレジスト(ポジ型)をコートイングし、電極対応のパターンが形成されたマスクフィルムを密着して露光・現像を行つ。そしてその上から導電性物質を蒸着手段によって蒸発させると、電極対応パターンの部分のみが該基材に蒸着されるので、最後にマスクされていたフォトフレジストを剥離除去する方法である。(以下方法Cと呼ぶ。)

【0007】第4の例として前記方法A～Cとは本質的に異なるスクリーン印刷方法があげられる。これは導電性物質、例えば導電性カーボンブラックを感光又は感熱性レジスト中に練り込んで作製した導電ペーストを使用し、対応電極パターンを形成したスクリーン版を介して、前記基材上に直接印刷し、最後に露光または加熱によって硬化密着するものである。(以下方法Dと呼ぶ。)

尚電極は、一般に絶縁性基材上に設けられた作用電極と対電極との2極からなるが、さらに参照電極を添設した3極の場合もある。

【0008】【発明が解決しようとする課題】ところで、前記の各電極形成方法においても次のようないくつかの問題があり、十分に満足されず、さもなく改善検討の必要が望まれている。

【0009】方法Aでは、絶縁性基材とマスク板との密着が完全な密着でないために、微少な隙間ができる、その隙間に蒸発導電性物質が浸入して蒸着される。密着不良による回り込みの結果、当初の設計仕様とは異なり、電極幅が広がり、かつシャープ(エッジに乱れがない、直線性が良い)に欠ける状態で形成されやすい。このような電極では短絡の危険性とか、抵抗のバラツキにもなり、結局バイオセンサとして十分満足できる電極を形成することができない。また、絶縁性基材と導電性物質との接着力が必ずしも十分ではなく、使用耐久性に十分満足されないとか、形成がバッチ的で、その都度マスク板を密着させねばならず、生産性の点でも満足できる

三、四、五

する際に、サイドエッティングが起こりやすく、その結果、当初の設計仕様よりも細かい電極が形成されることになる。電極がより細かいと、特に密着力が弱くなる場合が多い。また導電性物質として極めて優れる金、白金等の貴金属が使用された導電性基板では、エッティングの

上の粗面でかつ不均一になり易いといふことは避けられない問題である。
〔0015〕本発明は前記する従来技術の問題点を解決し、より改良されたバイオセンサを効率的に製造するために特に電極の形成方法について観察検討し、見いたしたものである。それは次のような解決手段によるものである。

できないので、結局導電性物質として銅、亜鉛等のものに限られる。銅、亜鉛は表面が酸化されやすく、その結果、長期間の使用に対する抵抗の安定性が確保できなくなる。更に金、白金に比較して酸素過電圧が小さいことも欠点である。形成手段そのものが、フォトレジストの露光→現像→エッチング→レジストの剥離と洗浄という工程を要するので、極めて複雑で迅速に電極形成できない。

【1001】方法Cでは、方法Aの欠点である接着不良による回り込みとバッヂの密でないという点では、有効ではあるが、絶縁性基体との密着力については、方法Aと差はない、また方法Bで行うフォトレジストのコートイング→露光・現像を予め基体上で行っておく必要があるため、蒸着後のマスキングされたレジストの剥離除去も含め、形成方法そのものも好みなものではない。

電極層をより厚盛りで、しかも絶縁基板上に直接かつ連続的に形成できるという点では有効である。しかし、まず電極形成導電性物質が導電ペーストであることで、これ自身の抵抗が接着手段による導電性物質よりも極めて

大きいので、電位の変化をキャッチするのに感度が悪い。従って、この欠点を補うために検体サンプル量を多くしたり、基板上に形成される電極の面積を大きくしたりする等の対策をとることとなる。しかししながら、これらの対策はより少量の検体サンプルで、より迅速に特定

成分を測定できること、そしてよりコンパクトなバイオセンサの製作という点で有利であり、望ましいものではない。

【0013】一般に硬化性樹脂をマトリックスとするカーボンブラックは、混合分散性そのものが十分でなく、カーボン混合分散されていないとしても、その分散性によって

経時的变化があるという欠点がある。これは抵抗のバラツキと、その経時変化につながる。つまり均一で安定した抵抗値が得られない結果になる。

【0014】更に、形成される電極の表面が不均一で必ず以上の粗面になりやすい。極めて微細で均一な粗面はむしろ好ましい方向に作用するが、必要以上の粗面でかつ不均一であると、検体サンプル中の特定成分以外の成分配分が電極表面上に吸着されやすいという欠点がある。スクリーン印刷という印刷手段で、かつ高粘度導電ペーストをインキとする場合には、どうしても電極表面は必要以

【課題を解決するための手段】本発明による薄膜電極は、基材上に薄膜形成手段により形成された薄膜導電性物質からなる転写箔の表面に接着剤層を設け、絶縁性基体面上に、転写形成されたことを特徴とし、薄膜導電性物質が金、白金、銀、又はパラジウムの何れかであることを特徴とし、転写箔の膜厚が200～2000オングストロームであることを特徴とする。

【0017】薄膜電極形成方法は、離型剤をコーティングした基材上に薄膜形成手段により形成された薄膜導電性物質からなる転写箔の表面に設けた接着剤層を、絶縁

性基体面と対面させ、所定の電極形状が製版された加熱可能な凸版金型にてホットスタッピングするすることにより、絶縁性基体面上に薄膜導電性物質からなる電極を転写形成することを特徴とし、凸版金型が金属凸版であることと特徴とする。
【0018】更に本発明の薄膜電極は、電極が少なくてとも検知部ヒリード部の組み合わせからなり、特定物質に特異的に反応する酵素定着層で電極の外周全体を込み込んだ状態に形成され、バイオセンサとして用いられることを特徴とする。

【発明の実施の形態】本発明において形成される薄膜電極は、特にバイオセンサ用のものとして用いられるのであるが、この電極によるバイオセンサは、前記するように主として4種類がある。勿論これに特定されるものではなく、電極を使うバイオセンサのすべてを対象とするものである。また電極についても前記するように、多くの場合2極によるが、バイオセンサでは参照電極を添設した3極の場合もあるので、その極数には制限はない。薄膜電極は、バイオセンサに限らず、各種装置のセン

サ、電極等として用いられるに何ら制限はない。
【0020】尚、バイオセンサにおける電極の作用は次の通りである。例えば2極酵素センサによる場合、特定成分として血液中のグルコースを測定するには、作用電

極と対電極の組み合わせからなるセンサの薄膜電極先端部分をグルコースオキシターゼ担持体（生体触媒として作用）で外周全体を包み込んだ状態に被覆する。グルコースオキシターゼ担持体に血液が接すると、グルコースのみが選択的にすばやく酸化されてグルコン酸と共に過酸化水素が生成する。この過酸化水素は濃度拡散して電極表面に到達する。一方、対電極には、一定のバイアス電圧を印加して作用電極に電流がスムーズに流れる状態

にしておかれる。このような電位状態にある電極表面に過酸化水素が接すると、作用電極では酸化が起り、対電極では還元され水を生成して、反応電流を生じる。反応電流は過酸化水素濃度、つまりアルコール濃度に比例するので、これを電気信号検知デバイスを介して、出力電圧に変えて計測するものである。ここで前記対電極に一定のバイアス電圧を印可する場合は、電極の同一材質による場合で、イオン化傾向の異なる2種の導電性物質（例えは白金と銀）によって形成される電極の場合には、あえてバイアス電圧を印可する必要はない。

【0021】次に転写箔について説明する。転写箔は、合成樹脂（P E T）フィルムが（厚さは25μm程度）等の上にシリコーン等の離型剤がコーティングされた基材を用いて、全面に均一に蒸着し、その蒸着面上に接着剤を用いて、全面に均一に蒸着し、その蒸着面上に接着剤を電気絶縁性基体と加熱・加圧で強固に接着する方法によることで導電性物質は、蒸着法、つまり真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の一般に知られている物理的方法による薄膜形成手段が利用できて、その薄膜は電気抵抗が小さく通すものであれば使用可能であり特に特定はされない。例えばアルミニウム、亜鉛、銅、ニッケル、クロム、ルビジウム、パラジウム、白金、金、銀又はパラジウムのいずれかによる導電性物質が好ましい。

【0022】蒸着の膜厚は、厚すぎても薄すぎても好ましくはなく、おおよそ200~2000オングストローム程度、好ましくは500~1000オングストロームであるのが良い。これは必要以上に厚くなると、金属製凸版によるホットスタンピングにおいて転写切れが悪くなる。その結果、絶縁性基体上に形成される電極のエッジ（直線部分）が、舌れた鋸歯のような状態で再現されてしまう。これは安定した性能で再現するという点から好ましいものではないことになる。一方逆に薄すぎると、所定の抵抗値を有する電極が形成されないと、あるいは基体から電極が剥離したり、断線する危険性があるといふことに起因するものである。

【0023】尚、導電性物質を箔状にする方法はロール等で延展して作製することもできる。しかし、これによる電極では、前記する電極表面での酸化反応がより迅速に行われず好ましいものではない。これはあまりにも電極表面が平滑であるために、被酸化物との接触効率が悪いためと考えられる。これに対して、本発明における蒸着法による箔では、より迅速に行われる。これは該法による箔の表面が適当な微細粗面を有し、しかも全体に均一であることから、形成される電極表面の面積が

大きく、それだけに被酸化物との接触面積が大きくなっているためと考えられる。ここでも特に蒸着法による導電転写箔は、他法にない特長的作用をもたらすことがわかる。

【0024】電極を形成せしめる電気絶縁性基体については、バイオセンサとしての使用に対し、必要な特性（例えは、耐薬品性、耐熱性、耐屈曲性、寸法安定性等）を有していれば、特に種類（素材、形状）は問わない。例えは、一般にはシート状（約0.1~1mmの厚さ）のポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレンオブタレート、ポリエーテルニトリル、ポリカーポリアミド、ポリエニレンカルボフィド、ポリイミド、ポリアミドクスト、ポリフェニール樹脂、又はエボキシ樹脂をマトリックスとするガラス繊維強化のプリント回路用基板等の合成樹脂系である。そして、板状の各種セラミック板に代表される絶縁性無機物である場合等を挙げるこができる。更にこれらの中でいざれを選択する力は、取り扱い、加工の容易さも考慮して決めるのが良い。

【0025】前記凸版金型については、例えは一般に知られているホットスタンピング用の感光性樹脂凸版材か、又は鉄板、亜鉛板、真鍮板等の金属板を使用することによって、製版という手段によって得ることができる。該樹脂凸版材の場合には、前記絶縁性基体上に形成したい電極（種類、形状、大きさ）に対応する電極形状が形成されているネガフィルムを感光面に密着し、露光（紫外線）—現像—後処理（洗浄、乾燥、後露光）という製版方法によって得る。一方該金属板の場合には、まずトレジストを薄くコーティングして、乾燥し、その感光面に、前記ネガフィルムを密着し、同様に露光（紫外線）—現像—後処理（洗浄と硬化レジストの剥離除去）する事によって得られる。これら凸版の中でも金属板による凸版が好ましい。これは絶縁性基体上に形成される電極が、より正確に、確実に、シャープに再現されるこによる。

【0026】尚、現像又はエッチングによって得られる凸版型の深さ（リリーフ深度と云う）は、一般には0.5~1.5mm程度である。これはあまりに浅いとホットスタンピング時に底付きによる不必要部分の転写の危険性があり、逆にあまりにも深いと、特に微細な電極の形成において、凸版レリーフがホットスタンピング時に倒壊する危険性があることに起因するものである。

【0027】次に、凸版金型によるホットスタンピングについて説明する。まずここで云うホットスタンピングは無地の転写箔を使って、絶縁性基体上に、凸版金型にて、加熱・加圧下で一定時間押止めする。すると該凸版の電極形状に相対する蒸着導電性物質が、転写箔の離形層から忠実に剥離し、転写し接着固定されるものである。従って既に形状の作られている転写箔を、単にシリコンゴム等のロールで加熱圧着して基体上に転写するホ

ットスタンピングとは異なるものである。これほどの形状を形成せしめる必要があるが、その形成に複雑な工程が必要であることと、形成過程とホットスタンピング過程で取り扱いに十分なる注意が必要であること、更には基体と転写箔との接着が十分な強度で接着されず、剥離の危険性が高いという理由によるものである。

【0028】次に実際にホットスタンピングを行うことについて、図面を参照しながら説明する。一般には、平板式車輌ホットスタンピング機（要部概略を図1に示す）を使って連續生産する。同機50は水平に対峙して配置された下盤3（固定）と加熱手段を埋設した上下動する上盤1とを中心にして、更に進行方向（→表示）に対する上盤1とを前後に前記絶縁性基体としての合成樹脂フィルム9（ロール状）の送り出し用、巻き取り用の各ロール8、10を、そして上盤1の前後に、前記導電性物質の蒸着された転写箔6（ロール状）の送り出し用、巻き取り用の各ロール5、7を各々添設せしめて構成されている。そして、同機50の上盤1の中央部分には、前記金属製凸版13の固定手段を、同凸版金型13を受ける受け台4が下盤3中央部分に設けられる。

凸版金型13は上盤1に埋設された加熱手段2によって、間接的に所定温度に加熱される。ここでの加熱温度は、主として、転写箔から切り離される電極形状の導電性物質面上に設けられている接着剤と該合成樹脂フィルムとの接着温度をもって決められるものである。ただし、該合成樹脂フィルムと前記転写箔基材自身が使用中に取締等を起こす温度であつてはならない。かかる温度は予備実験で容易に知ることができる。

【0029】かくして整備された前記ホットスタンピング機50を使って、次のようにホットスタンピングするとき、絶縁性基体としての合成樹脂フィルム9上に、所望する電極が直ちに再現（形成）される。受け台4に接しながら、ロール8から送り出された合成樹脂フィルム9が、一時的に停止すると同時に、転写箔6が合成樹脂フィルム9と対面するよう上方から蒸着導電性物質の表面に停止する。この時、転写箔6の裏面に接着された裏面に接着するような状態で送り出され、かつ対面は接せずに僅少な隙間をもつて送り出される。両者が一時停止したら、加熱された上盤1が垂直下降する。すると上盤1の中央に設けられた電極形状を有する凸版金型13が所定の圧力で基材6aの裏面を押すので、合成樹脂フィルム9面に転写されて終了する。この転写終了に至る時間（加圧時間）は一般には数秒以内の短時間であるので、実質的に連続的に生産されることになる。ここで凸版金型13は、多数の電極形状が製版されているものである。一度に多数の電極を形成することができるもので有効である。より詳細には、後述する実施例によつて説明す

る。

【0030】尚、前記ホットスタンピングの手段は、平板式に限らず、他に例えれば回転式、つまり加熱手段を埋設する円筒状凸版と、これの受けロールとよつて回転しながら連續転写し、電極を形成せしめることもできるので、該手段については特定されない。

【0031】どのよくな条件（極数、形状、大きさ、配列等）で電極を形成するかについては、バイオセンサ等の種類、測定手段等によって異なるので、一義的に決められない。予備的実験によつて決めるのが望ましい。

【0032】本発明により得られる薄膜電極は、前記バイオセンサとして機能するよう、組み込んで使用されるが、それに機能させる方法について、組み込む場合には、次の通りである。グルコースを酸化還元反応を促進させ、次法で固定化する。この固定化の方法には、一般に単に透過孔を持つ基体等に付着せしめる物理的方法とか、グルコースに吸着せしめる物理化学的方法とか、架橋結合、共有結合、又はバイオセンサとして組み込む場合には、該化学的方法と包括法との組み合わせ等があり、この中から適宜選ばれる。固定化されたグルコースオキシターゼは電極表面に直接、又はグルコースのみを透過する膜を介して間接的に担持される。グルコースオキシターゼが担持された電極は、バイオセンサの先端部にあって、ここにグルコースを含む検体が注入されるように表置化される。この時対電極の端子には必要に応じて、バイアス電圧印加のための電源回路が、一方作用電極には、酸化又は還元によつて発生した電流を電圧に変えて、ダルコース量を測定する回路（信号検知デバイス→出力電気信号）が各々添設され、全体が構成されることになる。

【0033】

【実施例】以下に本発明を実施例によつて更に詳述する。

【0034】（実施例1）実施例1に使用した転写箔、電気絶縁性基体及び金属凸版は次のようにして得られたものである。

【0035】（1）転写箔

脱脂洗浄後、コロナ放電処理した25μmのPETフィルムに離型用シリコーンをコートィングし、その上に白金を真空蒸着によって500オングストローム蒸着し、更に該蒸着面にアクリル系の接着剤をコートィングし、ロール状にしたもの。尚、脱脂洗浄、コロナ放電は離型シリコーンとの接着をより強くするためであるが、これは必ずしも必要ではない。

【0036】（2）電気絶縁性基体
面を脱脂洗浄後、コロナ放電処理した100μmのロール状PETフィルム。

【0037】(3) 金属凸版 厚さ3mmの真鍮板を使って、2極の場合の対応電極形状を写真製版法によつて、リード深度1mmで製版した。これを図2で示す。真鍮製凸版金型13には作用電極16、対電極14の電極形状がレイアウトされてなり、該電極形状が等ビッチで4組横設されている。ここで作用電極16は、O. 9mm角の正方形からなる先端部分で、幅O. 3mmのリード線用15に接続している。一方対電極14は、幅1mmのコ字型先端部分であり、幅O. 3mmのリード線用15に接続している。そして該コ字型先端部分と正方形先端部分との噛み合わせた隙間は1mmの間隔を持って絶縁されている。

【0038】次に図1に示す平盤式連ホットスタンピング機50を準備した。同機50は、前記のように垂直上下動するヒーター2を埋設した上盤1と、受け台4を持つ固定の下盤3を中心にして、上盤1側には前記転写筒6の送り出しロール5と、転写後の使用済み転写筒を有する基材6aを巻き取る巻き取りロール7とが、ガイドドローリ5a、7aと共に配設されている。一方、下盤3側には前記電気絶縁性基体としての合成樹脂フィルム9の送り出しロール8と電極形成済みの基材9aを巻取る巻き取りローラ10とがガイドドロール8a、10aと共に配設されている。尚、上盤1の上下速度、温度、加圧力、加圧停止時間(転写時間)、各ロールの速度はすべて自動制御手段により調節制御されている。

【0039】ホットスタンピングは、次の条件によつて行った。上盤1の中心に図2で示す真鍮製凸版金型13を機械的に密着セットし、該凸版金型13が140°Cに加熱調整されるようにヒーター2をコントロールした。そして前記転写筒6を送り出しロール5に装填し、図1のごとく引き出し、ガイドドロール5aを通して、該凸版金型13面に接しつつ、ガイドドロール7aを通り巻き取りローラ7aに巻き取りつつ、転写するようにした。一方、PBTフィルム9は送り出しロール8に装填し、図1のごとく送り出し、ガイドドロール8aを経て、受け台4に接しつつ、ガイドドロール10aを通つて、ロール10に巻き取られるようにした。そして加圧力5kg/cm²、転写時間O. 3秒に設定して、スタンピングを開始し、転写筒6を20m送った時点で停止した。

【0040】PBTフィルム9上に形成された電極は、外観上何ら問題はなく転写されており、更にこの中から抜き取りで50個切り取り、次のテストを行ないバイオセンサの電極としての性能を確認した。まず、転写された電極の大きさを拡大して測定した。対電極におけるコ字型先端部分の幅はO. 94~O. 97mm、そのリード線の幅はO. 26~O. 29mmであり、一方作用電極の正方形先端部分はO. 86~O. 89mm角、そのリード線幅は、O. 27~O. 29mm、そして該コ字型先端部分と該正方形先端部分との隙間は1. 04~1. 1mmであった。これは真鍮製凸版金型13の電極

形状に対して、おおよそ1対1で再現されたことを示す。

【0041】次に、セロテープによる剥離テストを3回繰り返したが、いずれも剥離はしなかつた。これによつてバイオセンサの電極として十分な接着強度を有していると判断した。導通テストについては、抵抗測定用テスターを使ってチェックした。各々の電極の両端にテスターの先端を圧接してメータに表示される抵抗値を測定すると、すべての電極について190~200Ωの範囲にあり、これはバラツキもない安定した電気特性を有していることが判る。

【0043】更に、前記電極の中から5枚を抜き取り、これによるグルコースの測定を行い、酵素センサの性能を確認した。その測定は次のようにして行つた。まず、各電極において、その先端部分(四角形状)とリード線端子部とを残し、他のすべてをアクリル系樹脂にて被覆した。(被覆層23)

【0044】一方、生体触媒としてグルコースオキシターゼを用い、これを下記のような架橋法と呼ばれる1つの処方にによって固定化を行い、前記電極先端部分の表面に厚さ約20μmで固着し、酵素定着層25を設けた。まず、PH7. 0に調整したリン酸緩衝液に1.5重量%となるように牛血清アルブミンを溶解し、この溶解液の5mLを採取し、これにグルコースオキシターゼO. 5g溶解した。(以下A液と呼ぶ。)そしてA液に該電極先端部分の全体を浸漬し、約1. 5分間乾燥してから、次に2.5重量%のグルタルアルデヒド水溶液に浸漬し、同様に約1. 5分間乾燥した。これを所定の厚さ20μmの酵素膜厚になるまで繰り返した。最後にPH7. 0のリン酸緩衝液にて電極先端部分の全体を洗浄して終了した。

【0045】前記各処理によつて得られた電極の構成の全体を図面で示すと図3、図4の通りである。図3は、バイオセンサ51の電極の構成を平面図で示している。つまり18は合成樹脂(PBT)フィルムであり、被覆層23はバイオセンサの1組の電極の検知電極部24である作用電極21と対電極29、及びリード部のリード線20、22の端子部分とを残して、アクリル系樹脂で絶縁コーティングするものである。そして作用電極21と参照電極19とは外周全体を包み込むように酵素定着層25(グルコースオキシターゼ)により被覆されている。図4にバイオセンサ51のA-A断面を示す。対電極19、作用電極21の外周は全体に酵素定着層25により被覆されている。

【0046】次に前記図3に示すバイオセンサ51をグルコース測定用センサとして、対電極19の端子にバイオセンサを印可するための電源をつなぎ、そして作用電極21の端子にはオペレーショナルアンプを使った増幅回路とその回路によって増幅变换された電圧を読みメータ

レコーダーを直列につないだ測定回路を作製した。

【0047】前記測定回路を使って、この電源から、0.4vのバイアス電圧を対電極19に印加しつつ検知電極部24に、次の測定用サンプルを滴下しメートレコーダーにより電圧を測定した。その測定用サンプルは100mg/dlの既知濃度のグルコースを含有するPH7.0のリン酸緩衝液である。その結果、電圧は徐々に上昇し、1分経過した時点で電圧は一定になつた。(グルコースの酸化還元の完全な終了を示す。)この時メートレコーダーの電圧は5枚の電極サンプルについて、98~101mVの範囲にあった。これは本実施例によって得られたすべての電極が安定した品質と性能を有していることを示している。

【0048】**【発明の効果】**本発明は、前記の通り構成されているの

で、次のような効果を奏するものである。まず設計通りの電極パターンが電気絶縁性基材上に、十分な接着強度をもって、忠実に再現されるので、常に安定した品質と性能を有するバイオセンサを製作することができる。

【0049】検体中の特定成分のみが、効率よく、迅速に測定できる。これは、例えば、スクリーン印刷法とは異なり、適度の均一な粗面を有していることにも原因があると考えられる。

【0050】電極作製手段が簡単、確実、迅速であるこ

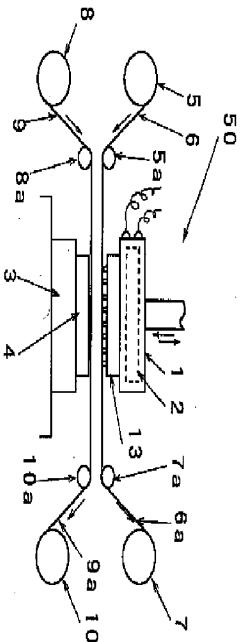
とにより、常に安定した品質で効率よく生産するこ

ができる等が挙げられる。

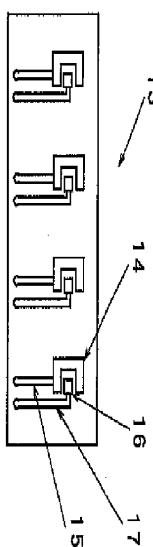
。

【図1】平盤式連続ホットスタンピング機の要部概略を示す説明図である。
【図2】電極形状が裏版された真鍮製凸版金型の平面図である。
【図3】バイオセンサとして構成された電極の全体の平面図である。

【図1】



【図2】



【図4】バイオセンサとして構成された電極の断面図である。

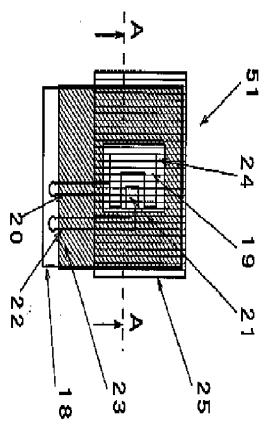
【符号の説明】

1	上盤
2	ヒーター
3	下盤
4	受け台
5	送り出しロール
5 a	ガイドドロール
6	転写管
6 a	基材
7 a	巻き取りロール
8	ガイドドロール
9	送り出しロール
9 a	PETフィルム
10	卷き取りロール
10 a	ガイドドロール
13	真鍮製凸版金型
14	対電極
15	リード線
16	作用電極
17	リード線
18	PETフィルム
19	対電極
20	リード線
21	作用電極
22	リード線
23	被覆層
24	検知電極部
25	酵素定着層
50	ホットスタンピング機
51	バイオセンサー

(8)

特開平 10-232215

【図3】



【図4】

